

CH 557 423



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51)

Int. Cl.: C 11 b 9/00
A 23 i 1/26

(19)

CH PATENTSCHRIFT

(11)

557 423

V

(21) Gesuchsnummer: 3097/73
(61) Zusatz zu:
(62) Teilgesuch von: 18383/70
(22) Anmeldungsdatum: 11. 12. 1970, 19 h
(33) (32) (31) Priorität:

Patent erteilt: 15. 11. 1974
(45) Patentschrift veröffentlicht: 31. 12. 1974

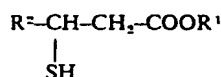
(54) Titel: Neue Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen

(73) Inhaber: L. Givaudan & Cie Société Anonyme, Vernier-Genf

(74) Vertreter:

(72) Erfinder: Dr. Daniel Helmlinger, Dübendorf, Dr. Dietmar Lamparsky, Wangen-Dübendorf, Dr. Peter Schudel, Grüt, Trudi Sigg-Grütter, Winterthur, und Dr. Jost Wild, Uster

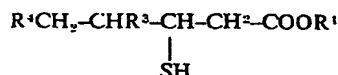
Die vorliegende Erfindung betrifft Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen, enthaltend einen neuen β -Mercapto-carbonsäureester der Formel



worin R^1 einen bis zu 6 C-Atome enthaltenden Alkyl-, Alkenyl- oder Alkadienylrest und R^2 einen 3-9 C-Atome enthaltenden Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet.

Die Alkyl-, Alkenyl- bzw. Alkadienylgruppen als mögliche Bedeutungen von R^1 und R^2 im Sinne der obigen Definitionen können unverzweigt oder verzweigt sein und, soweit sie Doppelbindungen aufweisen, in beliebiger Stereokonfiguration vorliegen. Beispiele von solchen Gruppen sind Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek. Butyl-, tert. Butyl-, n-Pentyl-, Isoamyl-, 3-Pentyl [-CH(CH₃CH₃)₂], n-Hexyl-, Allyl-, Dimethallyl-, Hexan-(2)-yl-, Hexen-(3)-yl(cis oder trans); Hexadien-(2,4)-yl-, Hepten-(1)-yl.

Eine bevorzugte Untergruppe wird durch Verbindungen der Formel I-1 gebildet



worin R^1 die obige Bedeutung besitzt und vorzugsweise unverzweigt ist, R^2 Wasserstoff oder 1-3 C-Atome enthaltendes Alkyl und R^3 1-7 C-Atome enthaltendes, vorzugsweise unverzweigtes Alkyl bedeutet, wobei die Summe der in der Kette $\text{R}^1\text{CH}_2\text{-CHR}^2$ -vorhandenen C-Atome 9 nicht übersteigt. Die Formeln I und I-1 sollen alle aufgrund vorhandener Asymmetriezentren möglichen optisch aktiven und racemischen Formen umfassen.

Beispiele von Verbindungen der Formel I sind:

3-Mercapto-4-methyl(oder äthyl)-capronsäureester, wie der Methyl-, Äthyl-, der Hexen-(2)-yl-, der cis-Hexen-(3)-yl oder der Hexadien-(2,4)-yl-ester;

3-Mercapto-capronsäureester, wie der Methyl- oder Äthyl-ester;

3-Mercapto-octansäuremethyl- oder äthylester;

3-Mercapto-nonansäuremethyl- oder äthylester;

3-Mercapto-decansäuremethyl- oder äthylester.

Die Verbindungen der Formel I und unter ihnen besonders der 3-Mercapto-4-methyl-capronsäuremethyl-ester, zeichnen sich durch besondere diffuse Grün-Noten mit fruchtigem Einschlag aus, die sich mit bekannten Duftnoten, wie Lavendel, Chypre, Gardenia, Jasmin und Rose gut kombinieren lassen und zu neuartigen, interessanten Modifikationen derartiger Blumenbasen führen. Die Verbindungen der Formel I können aufgrund dieser für schwefelhaltige Verbindungen überraschenden olfaktorischen Qualitäten als Riech- und/oder Geschmackstoffe Verwendung finden, beispielsweise in der Parfümerie zur Herstellung von Riechstoffkompositionen, wie Parfums, bzw. zur Parfümierung von Produkten aller Art, wie Waschmittel, Detergentien, Seifen und anderen kosmetischen Artikeln, oder zur Aromatisierung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie von Getränken. In Riechstoffkompositionen werden sehr gute Kopfnoteeffekte mit Zusätzen von weniger als 0,01% erzielt. Zur Erzielung bestimmter Modifikationen können jedoch auch höhere Konzentrationen, beispielsweise von 0,05-1%, verwendet werden. In aromatisierten Nahrungsmitteln können die Konzentrationen beispielsweise zwischen 0,01 und 100 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 ppm, liegen.

Beispiel

Eine Komposition vom Lavendel-Typ enthaltend

	Gewichtsteile
I 5 Patchouliöl	5
Cumarin	5
trans-Bicyclo(10.1.0)tridec-1-yl-methyl-äther	10
Rosmarinöl spanisch	20
p-tert.-Butyl-cyclohexyl-acetat	40
10 Linalylacetat	80
Bergamottöl Reggio	100
Lavendelöl Mont Blanc	500
Lavandin 22/24	100
Rosenholzöl acetyliert	50
15 4-Decen-1-al (10% in Phthalsäurediäthylester)	10
Lavandulal (10% in Phthalsäurediäthylester)	40
Isobutylcitral	20
«Cistambral» Givaudan (10% in Phthalsäurediäthylester)	20
20	1000

I-1 wird durch Zusätze von 5-10 g einer 10%igen Lösung von 25 3-Mercapto-4-methyl-capronsäureäthylester in willkommener Weise modifiziert, indem die Komposition einen fruchtig-grünen Aspekt mit einem leicht grasartigen Anklang erhält. Der Zusatz bewirkt ferner eine deutliche Fixierung des Lavendelcharakters und verleiht ihm Frische und Fülle.

30 Die neuen β -Mercapto-carbonsäureester der Formel I können dadurch hergestellt werden, dass man einen α,β -ungesättigten Carbonsäureester der Formel



II

35 in Gegenwart eines basischen Katalysators mit Schwefelwasserstoff umgesetzt.

Als basische Katalysatoren können beispielsweise Verwendung finden: Alkalihydroxide, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid; Erdalkalihydroxide, wie Calciumhydroxid; Alkoholate, wie Natriummethylat oder -äthylat; organische Basen, wie Trialkylamine (z.B. Triäthylamin), Pyridin, Piperidin usw.

Die Umsetzung der α,β -ungesättigten Carbonsäureester II mit H₂S kann nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden. Obschon die Reaktion lösungsmittelfrei und ohne Anwendung von Druck vorgenommen werden kann, ist es in der Regel zweckmässig, ein Lösungsmittel zu verwenden, z.B. einen Äther oder einen Alkohol, und die Reaktion zur Vermeidung von H₂S-Verlusten im geschlossenen Gefäß 50 (Autoklav) ablaufen zu lassen.

Die als Ausgangsstoffe eingesetzten α,β -ungesättigten Ester II können, soweit sie nicht bekannt sind, nach an sich bekannten Methoden aus den entsprechenden α,β -ungesättigten Säuren durch Veresterung mit einem Alkohol R¹OH oder auch 55 durch Umesterung erhalten werden. Die α,β -ungesättigten Säuren sind ihrerseits leicht zugänglich durch Knoevenagel-Kondensation eines entsprechenden Aldehyds mit Malonsäurediäthylester und anschliessender Verseifung und Decarboxylierung.

60 In den anschliessenden Synthese-Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben.

Herstellung I

In einem Autoklaven werden 50 g 4-Methyl-2-hexensäure- 65 äthylester mit 0,5 g Hydrochinon und einer Lösung von 2 g Natriumhydroxid in 50 ml absolutem Äthanol vorgelegt. Der Autoklav wird anschliessend auf -30° bis -40° abgekühlt und eine zuvor bei -78° in einem anderen Gefäss konden-

sierte Schwefelwasserstoffmenge von 60 ml in den Autoklaven umgefüllt. Der Autoklav wird sofort verschlossen und nach Erreichen der Raumtemperatur in ein 80° warmes Ölbad eingestellt. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden auf einer Innentemperatur von 70° belassen, wobei der anfänglich erreichte Druck von durchschnittlich 25 atm um 2 bis 3 atm zurückgeht. Nach beendeter Reaktion wird der Autoklav abgekühlt, der überschüssige Druck abgelassen, das Reaktionsgemisch nach Öffnen des Autoklaven in Äther aufgenommen und die Ätherlösung neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert destilliert. Man erhält so 47 g 3-Mercapto-4-methyl-capronsäureäthylester vom Siedepunkt 107-108°/10 mm Hg, n_D^{20} 1,4593.

Der sehr diffusiv wirkende Geruch der Verbindung ist grün in Richtung eines Blättergrüns, leicht rosenartig, fruchtig, mit leicht schwefeliger Beinote.

Herstellung 2

0,2 g Natrium werden in 10 ml absolutem Äthylalkohol gelöst. Nach beendeter Alkoholatbildung werden 5 g 2-Octensäureäthylester hinzugefügt und die Lösung auf -70° abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 10 ml Schwefelwasserstoff in die Lösung einkondensiert. Im Anschluss daran wird das gesamte Gemisch sofort in einen auf etwa -30° vorgekühlten Autoklaven übergeführt und im verschlossenen Druckgefäß über Nacht bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Am anderen Morgen wird der Autoklav noch 2 Stunden auf 50° erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der überschüssige Schwefelwasserstoff abgelassen, das Reaktionsprodukt mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Man erhält 1,6 g 3-Mercapto-octansäureäthylester vom Siedepunkt 74°/0,4 mm Hg, n_D^{20} 1,4538.

Die Verbindung riecht fettig-grün und besitzt fruchtige Aspekte, die in Verdünnung an Rhabarber erinnern.

Herstellung 3

Aus 0,3 g Natrium und 5 ml Methanol wird eine Natrium-methylat-Lösung frisch bereitet. Zu dieser Lösung werden 10 g 2-Nonensäuremethylester hinzugefügt und auf -70° abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur werden 20 ml Schwefelwasserstoff einkondensiert und der gesamte Ansatz in einen vorgekühlten Autoklaven überführt. Das Druckgefäß wird verschlossen und sofort in einem Ölbad während 3 Stunden auf 50° erwärmt. Anschliessend wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt, der überschüssige Schwefelwasserstoff abgelassen und das Reaktionsgemisch mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Man erhält 12,4 g Rohprodukt, das nach Destillation 5,7 g reinen 3-Mercapto-nonensäuremethylester vom Siedepunkt 70°/0,2 mm Hg, n_D^{20} 1,4602, liefert.

Der Geruch der Verbindung wirkt fettig-grün mit citrullolartigem Charakter.

Herstellung 4

Analog Beispiel 3 erhält man aus 7 g 2-Decensäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat 6,9 g Rohprodukt, das nach Destillation 2,3 g 3-Mercapto-decensäureäthylester vom Siedepunkt 85°/0,2 mm Hg, n_D^{20} 1,4593, liefert.

Die Verbindung riecht fettig-säuerlich, erinnert an Önanth-äther und besitzt nur eine schwache schwefelige Nebennote.

Herstellung 5

Analog Beispiel 3 erhält man aus 2,4-Decadiensäureäthylester den 3-Mercapto-4-decensäureäthylester vom Siedepunkt 88° bis 90°/0,08 mm Hg. Die Verbindung besitzt im Infra-

rotspektrum die charakteristischen Banden bei 2580 (-SH), 1738, 1160 (-COO-) und 972 (C=C) cm^{-1} . Das NMR-Spektrum zeigt ebenfalls alle Signale für die angegebene Struktur, nämlich $\delta = 0,88$ (T, J = 5 cps) für CH_3 ; 1,265 (T, J = 5 7 cps) für $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$; 3,05 (M, 2M) für $\text{CH}_2\text{-CO}$; 3,45 (M, 1H) für C-CH(SH)-C; 4,17 (Q, J = 7 cps 2H) für $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ - und 5,61 (M, 2H) für -CH=H-.

Herstellung 6

0,5 g Kaliumhydroxid werden in 10 ml absolutem Äthanol gelöst und zusammen mit 11,7 g 4-Äthyl-2-hexensäureäthylester in einem Autoklaven auf etwa -40° abgekühlt. Zu diesem Gemisch gibt man 20 ml kondensierten Schwefelwasserstoff, verschliesst den Autoklaven sofort und stellt ihn nach Erreichen der Raumtemperatur in ein Ölbad von 70°. Nach zweistündiger Erwärmung wird wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und wie in den Beispielen 1 - 5 aufgearbeitet. Man erhält 2,6 g reinen 3-Mercapto-4-äthyl-capronsäureäthylester vom Siedepunkt 63°/0,25 Hg, n_D^{20} 1,4611.

Die Verbindung besitzt einen fettig-fruchtigen Geruch mit einer leicht schwefeligen Nebennote und erinnert im ganzen an Weingeläger.

Der als Ausgangsmaterial verwendete 4-Äthyl-2-hexensäureäthylester ist durch Umsetzung von 2-Äthylbutanal mit Malonsäure und Veresterung des Reaktionsproduktes zugänglich. Siedepunkt 85°/11 mm Hg, n_D^{20} 1,4419.

Herstellung 7

3,0 g 4-Methyl-2-hexensäure-3'-cis-hexenylester werden in Gegenwart von 0,2 g Natrium gelöst in 2,0 g 3-cis-Hexenol mit 10 ml Schwefelwasserstoff analog dem Verfahren der Beispiele 1-6 zur Umsetzung gebracht. Man erhält nach Kugelrohrdestillation 0,7 g rohes 3-Mercapto-4-methyl-capronsäure-hex-3-enylester vom Siedepunkt 120°/0,5 mm Hg, n_D^{20} 1,4731. Die reine Verbindung wird mittels präparativer Gaschromatographie gewonnen und besitzt folgende spektrale Eigenschaften:

IR (γ in cm^{-1}): 2620, 1724, 1256, 1168, 744; NMR (δ in ppm): 0,91 und 0,975 (d und t, zusammen 9H); 3,33 (m, 1H); 4,17 (t, 2H); 5,48 (m, 2H); MS (m/e bei 70eV): 82 (Basis = 100%), 83, 103, 115, 127, 145.

Die Verbindung besitzt einen angenehmen grünfruchtigen, an Äpfel erinnernden Geruch.

Das Ausgangsmaterial kann wie folgt erhalten werden:

In einem 1,5 Liter Vierhalskolben, der mit Rührer, Kühler und Thermometer versehen ist, löst man 280 g Malonsäure in 400 ml über Kaliumhydroxyd destilliertem Pyridin. Man kühlt das Reaktionsgemisch ab und fügt ein Gemisch von 180 g 2-Methylbutanal und 18 g Piperidin zu. Man erhitzt unter Rühren auf 90°, bis die CO_2 -Entwicklung aufhört und rührt noch 12 Stunden weiter. Man gibt nun das Reaktionsgemisch auf Eis und versetzt mit konzentrierter Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion, nimmt in Äther auf und destilliert hierauf den Äther aus der erhaltenen Lösung ab. Der Rückstand wird an einer 25 cm-Kolonne (Raschigringe) destilliert. Der Vorlauf wird verworfen, die 4-Methyl-2-hexensäure geht bei 118-120°/10 mm Hg über. n_D^{20} 1,4532. Ausbeute 84% = 225 g.

In einem 1 Liter-Rundkolben, der mit einem Kühler versehen ist, wird ein Gemisch von 232 g 4-Methyl-2-hexensäure, 380 ml abs. Alkohol und 23 g konzentrierter Schwefelsäure 12 Stunden am Rückfluss gehalten. Man kühlt ab, verdünnt das Reaktionsgemisch mit 500 ml Wasser und nimmt es in Äther auf. Man wäscht die ätherische Lösung zweimal mit 10%iger SodaaLösung, hierauf mit Wasser und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird an einer 25-cm-Ko-

lonne (Raschigringe) destilliert. Der 4-Methyl-2-hexensäure-äthylester geht bei 76° über; n_D^{20} 1,4376.

20 g 4-Methyl-2-hexensäureäthylester und 25 g 3-cis-Hexenol werden in Gegenwart von 0,5 g wasserfreiem Kaliumcarbonat zum Sieden erhitzt. Das sich durch Umesterung bildende Äthanol wird über eine Vigreux-Kolonne langsam abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wird das Kaliumcarbonat abfiltriert und der erhaltene rohe 4-Methyl-2-hexensäure-3'-cis-hexenylester im Vakuum der Ölpumpe fraktioniert destilliert. Man erhält 20,9 g Ester vom Siedepunkt 90-93°/0,25 mm Hg, n_D^{20} 1,4572.

Herstellung 8

5,6 g 4-Methyl-2-hexensäure-2-hexenylester werden in Gegenwart von 0,2 g Azoisobutyronitril wie oben beschrieben mit 5 ml flüssigem Schwefelwasserstoff behandelt. Man erhält ein Reaktionsgemisch vom Siedepunkt ca. 105°/0,1 mm Hg, n_D^{20} 1,4700, aus dem sich der reine 3-Mercapto-4-methyl-capronsäure-2-hexenylester mittels präparativer Gaschromatographie abtrennen lässt. Er besitzt folgende spektrale Eigenschaften:

IR (γ in cm^{-1}): 2620, 1742, 1258, 1168, 980; NMR (δ in ppm): 0,85; 0,95; 0,975 (zusammen 9H); 3,36 (m, 1H); 4,60 (d, 2H); 5,73 (m, 2H); MS (m/e): 55 (Basis = 100%), 82, 83, 145, 127, 145, 201, 244.

Der Geruch des Esters ist grün, stechend, schweflig und leicht erdig-pilzig.

Das Ausgangsmaterial kann wie folgt erhalten werden:

12,8 g 4-Methyl-2-hexensäure und 17,5 g 2-Hexenol werden in Gegenwart von 0,5 g p-Toluolsulfonsäure und 25 ml Chloroform solange am Wasserabscheider erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält nach Destillation im Vakuum 12,2 g 4-Methyl-2-hexensäure-2-hexenylester vom Siedepunkt 104/1,4 mm Hg, n_D^{20} 1,4589.

Herstellung 9

10 g 4-Methyl-2-hexensäure-hexa-2,4-dienylester werden in Gegenwart von 0,1 g Hydrochinon mit einer Lösung von 0,4 g Natriumhydroxid in 10 ml absolutem Äthanol versetzt. Das Gemisch wird in einem Autoklaven auf etwa -40° ab-

gekühlt und vorsichtig mit 12 ml flüssigem Schwefelwasserstoff gemischt. Der Autoklav wird verschlossen und in einem Ölbad während 2 Stunden auf 70° erwärmt. Anschliessend wird der Autoklav abgekühlt, der Überdruck abgelassen und das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene rohe 3-Mercapto-4-methyl-hexansäure-hexa-2,4-dienylester (11,5 g) wird fraktioniert destilliert: Siedepunkt 110°/0,2 mm Hg, n_D^{20} 1,5035; IR: ν = 2580, 1734, 1660, 1160, 992 cm^{-1} ; UV: λ max. 226,5 nm (ϵ = 26,900).

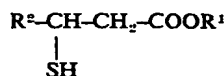
Geruch: schweflig; nach Zwiebeln und Knoblauch.

Das Ausgangsmaterial kann wie folgt erhalten werden:

15 15,4 g 4-Methyl-2-hexensäure werden durch Umsetzung mit 21,6 g Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid übergeführt. Das rohe Säurechlorid wird zu 11,4 g 2,4-Hexadienol, gelöst in 50 ml Pyridin (absolut), unter Kühlen zuge tropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 20 Minuten auf 20 70° erwärmt, dann auf Eis gegossen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der gebildete Ester in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird neutral gewaschen, vom Lösungsmittel befreit und fraktioniert destilliert. Man erhält so 25 12,2 g 4-Methyl-2-hexensäure-hexa-2,4-dienylester vom Siedepunkt 91-93°/0,03 mm Hg, n_D^{20} 1,4907.

PATENTANSPRUCH

Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel



35 worin R^1 einen bis zu 6 C-Atome enthaltenden Alkyl-, Alkenyl- oder Alkadienylrest und R^2 einen 3-9 C-Atome enthaltenden Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet.

UNTERANSPRUCH

40 Komposition nach Patentanspruch, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 3-Mercapto-4-methyl-capronsäureäthylester.

[Swiss National]
[Emblem]

The Swiss Federation
Federal Agency for Intellectual Property

(51) Int. Cl: **C11 b 9/00**
A 23 I 1/26

(19) **SWISS LETTER OF PATENT**

(11) **557 423**

v

(21)	Application Number	3097/73
(61)	<u>Continuation of/Amendment to</u>	
(62)	Divisional application of	18383/70
(22)	Filing Date	December 11, 1970, 19h [7 P.M.]
(33)(32)(31)	Priority Data	

	Patent Issued	November 15, 1974
(45)	Letter of Patent Published	December 31, 1974

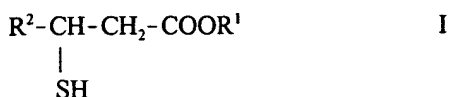
(54)	Title	New Smell and/or taste molecule composition
------	-------	--

(73)	Assignee/Holder	L. Givaudan & Cie Societe Anonyme, Vernier-Genf
------	-----------------	---

(74)	Agent	
------	-------	--

(72)	Inventors	Dr. Daniel Helmlinger, Dr. Dietmar Lamparsky, Dr. Peter Schudel, Trudi Sigg-Grütter, Dr. Jost Wild,	Dübendorf, Wangen-Dübendorf, Grüt, Winterthur, and Uster
------	-----------	---	--

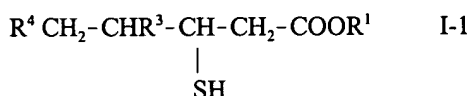
The present invention relates to smell and/or taste molecule compositions containing a new β -mercaptocarboxylic acid having the structure of



wherein R^1 is an alkyl, alkenyl, or alkadienyl residue containing up to 6 C atoms and R^2 is an alkyl or alkenyl residue containing 3-9 C atoms.

The alkyl, alkenyl, or alkadienyl groups as possible meaning of R^1 or R^2 in the sense of the above definition can be branched or unbranched as long as they have double bonds and can be in any possible stereo-conformations. Examples of such groups are methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, 2-butyl, 3-butyl, n-pentyl, isoamyl, 3-pentyl [$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], n-hexyl: allyl, dimethallyl, hexan-(2)-yl, hexan-(3)-yl (cis or trans); hexadien-(2, 4)-yl, hepten-(1)-yl.

A preferred subgroup of the above consists of compounds having structure I-1



wherein R^1 is the same as described above and preferably unbranched, R^3 is hydrogen or alkyls containing 1-3 C atoms, and R^4 is an alkyl having 1-7 C atoms and preferably an unbranched alkyl, whereby the sum of C atoms in the $\text{R}^4\text{CH}_2\text{-CHR}^3$ chain is no more than 9. The structures I and I-1 should encompass all possible and available asymmetric centers and all optically active and racemic forms.

Examples of compounds having structure I are:

3-mercapto-4-methyl (or ethyl)-caproic acid esters, such as methyl-, ethyl-, hexen-(2)-yl-, cis-hexen-(3)-yl or hexadien-(2,4)-yl-ester;

3-mercapto-caproic acid esters, such as methyl- or ethylester;

3-mercapto-octanoic acid methyl- or ethylester;

3-mercapto-nonanoic acid methyl- or ethylester;

3-mercapto-decanoic acid methyl- or ethylester.

The compounds having structure I, especially 3-mercapto-4-methyl-caproic acid methyl ester, express themselves especially through green-notes [Grün-Noten] with fruity smell, and can combine well with

known fragrances, such lavender, chypre, gardenia, jamine, and rose, and result in novel and interesting modifications of the above flower fragrances. The compounds with structure I, having the sulfur component, have unexpected olfactory quality in their application as smell or taste molecules, for example, in the perfume industry for the production of smell molecule compositions such as perfumes, or to add fragrance to all sorts of products, such wash powder, 55detergents, soaps and other cosmetics, or to add aroma to food, edibles, and drinks. As a smell composition, less than 0.01% content can result in very good smell perception. To achieve a more exact modification, higher concentration, for example, 0.05-1% can be 60used. To add aroma into food, the concentration can be between 0.01 and 100 ppm, preferably between 0.1 and 10 ppm.

2

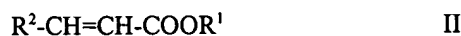
Example

A Laveder-type composition

	part by weight
Patchouli oil	5
Cumarin	5
trans-bicyclo (10.1.0) tridec-1-yl-methyl ether	10
70Rosmarin oil	20
p-3-butyl-cyclohexyl-acetate	40
Linalyl acetate	80
Bergamott oil Reggion	100
Lavender oil Mont Blanc	500
75Lavandin 22/24	100
acetylied Rosewood oil	50
4-decen-1-al (10% in phthal acid diethyl ester)	10
lavandulal (10% in phthal acid diethyl ester)	40
Isobutylcitral	20
80<<Cistambra>> Givaudan (10% in phthal acid diethyl ester)	20
	<hr/> 1000 <hr/>

85The composition can modified by adding 5-10 g of 10% 3-mecapto-4-methyl-caproic acid ethyl ester solution so that the composition is fruity and green and with a light grass-smell element. Such addition accentuates the lavender character and make it more 90fresh and full-bodied.

The new β -mercapto-carboxylic acid esters having structure I can be produced by reacting α , β -unsaturated carboxylic acid esters having structure



0 with hydrogen sulfide in the presence of basic catalysts.

Basic catalysts that can be used include: alkali hydroxide, such as sodium or potassium hydroxide; earth alkali hydroxide, such as calcium hydroxide; alcoholic acid, such as sodium methyl acid or ethyl acid; organic base, such as trialkylamine (for example triethylamine), pyridine, piperidine, etc.

10 The reaction of α , β - unsaturated carboxylic acid ester II with hydrogen sulfide (H_2S) can be carried out in known methods. Although the reaction can proceed free from solvent and with no pressure applied, it is also appropriate to use a solvent, for example, ether or an alcohol, and the reaction can also run in a hermitic container (autoclave) to prevent loss of H_2S .

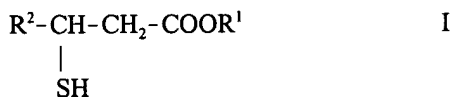
15 If the substance material α , β - unsaturated carboxylic acid esters is not already available, it can be obtained by known methods from the α , β - unsaturated acid through esterification with alcohol R^1OH or through transesterification. The α , β - unsaturated acid is easily available by [Knoevenagel?] condensation of aldehyde with malone acid diethyl ester and subsequent saponification and decarbylization.

In the following synthesis examples the temperature is in Celsius.

25 [Here are 9 manufacturing examples from column 2, line 62 to column 6, line 25.]

-6-
Claim

30 Smell and/or taste molecule compositions, containing compounds with structure



35 wherein R^1 is an alkyl, alkenyl, or alkadienyl residue containing up to 6 C atoms and R^2 is an alkyl or alkenyl residue containing 3-9 C atoms.

Dependent claim

Compositions according to the claim, containing 3-mercapto-4-mehtyl-caproic acid ethyl ester.

40